

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 06-219868

(43)Date of publication of application : 09.08.1994

(51)Int.Cl. C04B 41/80
C03C 23/00

(21)Application number : 05-280350 (71)Applicant : BAYER AG
(22)Date of filing : 14.10.1993 (72)Inventor : THURM SIEGFRIED
NOREIKS UWE
SCHWABE PETER

(30)Priority

Priority number : 92 4235300 Priority date : 20.10.1992 Priority country : DE

(54) METHOD FOR MAKING SOLID SURFACE HYDROPHILIC

(57)Abstract:

PURPOSE: To subject a solid surface to plasma treatment so that the surface has a very small contact angle between the surface and water and maintains this effect over a long time.

CONSTITUTION: Allene is used as a gaseous hydrocarbon, a gaseous mixture of an oxygen-contg. gas optionally further contg. rare gas and the gaseous hydrocarbon is electrically excited to generate low pressure plasma and a solid surface is exposed to the plasma.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-219868

(43)公開日 平成 6 年(1994) 8 月 9 日

(51)Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 4 B 41/80	Z			
C 0 3 C 23/00	Z	7003-4G		

審査請求 未請求 請求項の数 1 F D (全 4 頁)

(21)出願番号	特願平5-280350	(71)出願人	390023607 バイエル・アクチエンゲゼルシャフト BAYER AKTIENGESELLS CHAFT ドイツ連邦共和国デー51368 レーフエル クーゼン (番地なし)
(22)出願日	平成 5 年(1993)10月14日	(72)発明者	ジークフリート・トウルム ドイツ連邦共和国デー40668メーアブツシ ユ・アムダム 5 アー
(31)優先権主張番号	P 4 2 3 5 3 0 0 . 9	(72)発明者	ウベ・ノライクス ドイツ連邦共和国デー47495ラインベル ク・ミリンガーシュトラッセ57
(32)優先日	1992年10月20日	(74)代理人	弁理士 小田島 平吉
(33)優先権主張国	ドイツ (DE)		最終頁に続く

(54)【発明の名称】 固体表面の親水化方法

(57)【要約】

【構成】 気体炭化水素としてアレンを使用し、任意に希ガスをも含有する酸素含有気体と気体炭化水素とよりなる気体混合物の電氣的励起により低圧プラズマを発生させ、これに固体表面を暴露する固体表面の親水化方法。

【効果】 本発明記載のプラズマ処理を受けた固体表面は水との間に極めて小さな接触角を有し、この効果は長時間にわたって保持される。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 使用する気体炭化水素がアレンであることを特徴とする、酸素含有気体と気体炭化水素とよりなる気体混合物の電氣的励起により低圧プラズマを発生させ、これに固体表面を暴露する固体表面の親水化方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】本発明は、酸素含有気体と気体炭化水素とよりなる気体混合物の電氣的励起により低圧プラズマを発生させ、これに固体表面を暴露する固体表面の親水化方法に基礎を置くものである。

【0002】本発明はさらに、本発明記載の方法に従って得られる容易に湿潤し得る物体に関するものでもある。この物体は、無機材料（たとえばガラス、金属、セラミックス）から製造したものであっても有機材料（たとえば重合体）から製造したものであってもよい。この物体は透明であっても不透明であってもよい。

【0003】本発明記載の方法に従って製造した物体は優れた湿潤性を有し、その結果として、たとえば高い相対湿度を有する環境においても結露する傾向を示さない。その種の物体は、水での濡れに対して低い接触角を有し、この性質を長期にわたって保持する。

【0004】ホー (C. P. Ho) およびヤスタ (H. Yasuda) は、定期刊行物“重合体材料の科学技術 (Polymeric Materials Science and Engineering)”，(1985)，56巻，705 ページにメタンプラズマ中での処理を記載している。

【0005】日本特許出願 J A 02 074 901 は、 O_2 、 N_2 または Ar のプラズマ中での透明物体の処理を記載している。日本特許出願 J A 01 300 958 は、炭化水素、ハロゲン化炭化水素、有機金属化合物および有機シラン化合物の混合物中での眼内レンズの処理を記載している。特許出願 J A 62 239 105 は、2 種の有機気体の混合物中での光学部品のプラズマ処理を記載している。特許出願 J A 58 216 222 は、使用する工程気体が最初は空気であり、ついで 1-ビニル-2-ピロリドンであるコンタクトレンズのプラズマ処理を記載している。

【0006】米国特許 3 925 178 は、工程気体としての水蒸気を含むプラズマ中でのコンタクトレンズの処理を記載している。英国特許 2 174 397 は、シロキサン-アクリル酸エステル共重合体から製造したコンタクトレンズの工程気体として酸素または Ar を含むプラズマ中での処理を記載している。

【0007】ドイツ特許 21 51 702 は、シリコーンゴムから製造した物体の希ガスプラズマ中での処理を記載している。ドイツ特許 27 48 568 は、使用する工程気体が O_2 、 N_2 、または NH_3 であるプラズマ中でのシリコーンコンタクトレンズの処理を記載している。ドイツ特許 28 41 128 は、工程気体として O_2 、 N_2 、 H_2 または H_2O を含むプラズマ中でレンズを処理する重合体コンタクトレンズの製造を記載している。ドイツ

特許 23 53 495 は、酸素プラズマを用いるポリシロキサン弾性体の処理を記載している。

【0008】ヨーロッパ特許 0 152 256 は、酸素と少なくとも 1 種の二重結合を有する気体との混合物とよりなる気体中でのプラズマ処理を受ける光学物体の製造を記載している。この方法を実施し得る複数の気体が挙げられているが、アレンおよびアセチレンは挙げられていない。

【0009】この方法に従って良好な湿潤性を与えられる適当な対象物体は、好ましくは透明物体、または、たとえばガラスもしくは透明な無機化合物（たとえば石英、コランダム等）よりなる、または透明な重合体（たとえばポリスチレン、ポリエステル、ポリプロピレン、ポリカーボネート、ポリ-(メタクリル酸メチル)、エポキシ樹脂、シリコーンゴム等）よりなるものである。これらの全ての材料は、これから製造される物体と同様に公知である。

【0010】物体のプラズマ処理用の設備の設計は、文献より公知であり、たとえばプラズマ化学の技術と応用 (Techniques and Application of Plasma Chemistry)，ジョン・ワイリー・アンド・サンズ出版 (Publishers John Wiley and Sons, New York (1974)) 中のベル (A. T. Bell) の論文、“プラズマ化学の技術および経済的展望 (Engineering and Economic Aspect of Plasma Chemistry)” に記載されている。

【0011】プラズマ処理は通常は減圧で実施する。処理中の圧力は 10^{-3} ミリバールないし 10 ミリバールであり、好ましい範囲は 1×10^{-2} ミリバールないし 1 ミリバールである。

【0012】表面の湿潤性用に一般的に使用される尺度は水との接触角であり、接触角が小さいほど湿潤性が良好である。

【0013】上記の諸方法は 14° 以内の接触角を生む。多くの場合、たとえば透明な表面を水蒸気による結露から保護するためには、より小さい接触角も望ましい。

【0014】したがって本発明の目標は、それを用いることにより水に関して 14° 以下の接触角を有する表面、すなわち、改良された湿潤性を有する表面が得られる方法を提供することである。

【0015】この目標は、導入部において記述した方法を基礎に置いて、気体炭化水素としてアレンを用いて達成される。

【0016】アレンと酸素含有気体とに加えて、プラズマ気体混合物はまた、他の気体を含んでもよい。He、Ne、Ar、Kr または Xe よりなる系列から選択した希ガスが好ましい。使用される酸素含有無機気体には O_2 、 O_3 、 N_2O 、 NO_2 、 CO 、 CO_2 、 H_2O 等が含まれる。アレンの量の酸素含有気体に対する比率は 10 ないし 0.001 、好ましくは 5 ないし 0.05 である。

【0017】プラズマを励起させるためには、上記の気体混合物に、たとえば電極に電圧を適用することにより、電気エネルギーを注入する。このためには、直流電圧も無線周波数または可聴周波数の交流電圧も使用することができる。無線周波数の交流電圧を使用するならば、好ましい周波数範囲は1 MHz ないし 10 GHz である。プラズマ発生用の気体は電極の近傍において一緒に、または個別に供給する。

【0018】この処理の工程継続時間は10秒ないし10時間、好ましくは1分ないし1時間である。多くの場合に、プラズマ処理をより効率的にするには基材の表面を洗浄するのが有利であることが見いだされている。

【0019】この洗浄は有利には、好ましくはプラズマ気体として Ar または酸素を使用するプラズマ中で行う。この目的に使用する設備は、洗浄後に本発明記載の方法を実施するものと同一の装置である。これに替えて、他の適当な気体を使用することもできる。プラズマが作用している間に処理する対象物体をプラズマに対して移動させれば、特に回転させれば特に良好な均一性が得られる。

【0020】以下の実施例において、以下のものを本発明記載の方法に供した：

A = バイエル社 (Bayer AG) 製のビスフェノール A 単独重合ポリカーボネート、マクロロン (Makrolon) 2443 から製造した板 (40 mm × 70 mm)

B = バイエル社製のシリコンゴム B 500 から製造した板

C = ポリスチレンから製造した板

D = 石英板

E = A1 を蒸気沈着させたガラス板 (A1 層を本発明に従って処理してある)

【0021】

【実施例】

実施例1

上記の試料をプラズマ処理系内で回転し得る基材保持器に固定する。ついで処理系室を気密の様式で封じ、 1×10^{-4} ミリバールの圧力に脱気する。この圧力に達したのちに、この室に Ar を 0.1 ミリバールの圧力にまで導入し、基材保持器の回転可能な駆動部に入力して 20 rpm で回転させる。ついで、この予備処理した室内の電極に 27.12 MHz の無線周波数の交流電圧を適用して気体 Ar 雰囲気 70 W の量の電気エネルギーを注入し、プラズマを発生させる。交流電圧を切った 5 分後に Ar の供給を中止し、工程室を 1×10^{-4} ミリバールに再脱気する。ついで、8 部の酸素と 4 部のアレンとの混合物を処理室に導入して 0.1 ミリバールの圧力にする。

【0022】27.12 MHz の交流電圧を再度電極に適用して 70 W の量の電気エネルギーをアレンと酸素とよりなる気体雰囲気 70 W の量の電気エネルギーをアレンと酸素とよりなる気体雰囲気に注入し、プラズマを発生させる。20

分後、交流電圧を切って処理室を脱気し、試料を取り出す。

【0023】以下の表は、本発明記載の方法を実施する前の試料の水に関する接触角を示す (参照試料)。

【0024】この表はさらに、実施例 1 で得た試料と水との間の接触角をも示す。第 1 の数字は約 10 時間後の接触角を示し、第 2 の数字は本発明記載の方法の実施の 50 日後の接触角を示す。全ての場合に、処理した試料の接触角が未処理試料のものより明らかに小さいことが、すなわち、本発明記載の方法に従う処理ののちには、水が広がって、この処理を行っていない場合より効率的に表面を濡らすことが見られる。さらに、この湿潤性が長期にわたって維持されることも、この表から見られる。

【0025】

【表1】

表

	水との接触角 (°)	
参照試料	1 日後	50 日後
A	77.0	
B	103.0	
C	90	
D	33	
E	86	
実施例 1		
A	2	6
B	3	5
C	2	6
D	6	8
E	5	8

本発明の主なる特徴および態様は以下のとおりである。

【0026】1. 使用する気体炭化水素がアレンであることを特徴とする、酸素含有気体と気体炭化水素とよりなる気体混合物の電氣的励起により低圧プラズマを発生させ、これに固体表面を暴露する固体表面の親水化方法。

【0027】2. 上記の気体混合物に付加的に希ガスを混合することを特徴とする上記 1 記載の方法。

【0028】3. 使用する酸素含有気体が O_2 、 N_2O 、 SO_2 、CO または H_2O であることを特徴とする上記 1 ないし 2 のいずれかに記載されている方法。

【0029】4. 上記の固体表面を 10 秒ないし 10 時間の間プラズマに暴露することを特徴とする上記 1 ないし 3 のいずれかに記載されている方法。

【0030】5. 上記の固体表面を 1 分ないし 60 分の間プラズマに暴露することを特徴とする上記 4 記載の方法。

【0031】6. 上記の固体表面を上記のプラズマ処理に先立ってアルゴンプラズマまたは酸素プラズマの作用により洗浄することを特徴とする上記 1 ないし 4 のいづ

5

れかに記載されている方法。

【0032】7. 上記のプラズマの励起を 0 ないし 20 GHz の周波数の交流電圧により行うことを特徴とする上記 1 ないし 6 のいずれかに記載されている方法。

【0033】8. アレンと酸素含有気体との間の混合比 *

6

*が 10 ないし 0.001 であることを特徴とする上記 1 ないし 7 のいずれかに記載されている方法。

【0034】9. アレンと酸素含有気体との間の混合比が 5 ないし 0.05 であることを特徴とする上記 8 記載の方法。

フロントページの続き

(72)発明者 ベーター・シュバーベ
ドイツ連邦共和国デー51375レーフェルク
ーゼン・ドウトバイラーシュトラッセ17